Über Magnesiumnitrid

und

über Cercarbid.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

CHRISTOPH SCHÖLLY
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1919

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0085

Über Magnesiumnitrid

und

über Cercarbid.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

CHRISTOPH SCHÖLLY
aus Basel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1919

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 11. November 1919.

Prof. Dr. H. Zörnig
Dekan.

Einleitung.

In Anlehnung an die Arbeiten von A. Spengel (Diss. Basel 1913) und E. Brunner (Diss. Basel 1915) habe ich mir zur Aufgabe gemacht, einen weiteren Teil der Frage zu bearbeiten: Wie verhalten sich die Carbide gegenüber Stickstoff und Stickstoffverbindungen, und Nitride gegenüber Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen? Lassen sich Gesetzmässigkeiten auffinden über diese Reaktionen, die ja bereits z. T. in der Patentliteratur beschrieben sind, und die also für die Luftstickstoffbindung und -verwertung eine grosse Rolle spielen?

Nimmt man als typische Vertreter der Hauptfamilien des periodischen Systems, die in Betracht fallen, die Elemente

Li	Be	B	
(Na-verbindungen sind	Mg	Al	Si
zu unbeständig)	Ca	Ce	Ti

so lässt sich etwa folgendes sagen: Bei Barium, Strontium, Calcium sind die Reaktionen ziemlich aufgeklärt, für Beryllium ist die Arbeit von E. Brunner massgebend, von Bor weiss man ungefähr nichts in dieser Richtung, über Aluminium hat Spengel gearbeitet und neuerdings über Aluminiumcarbid und Stickstoff O. Ruff und E. Jellinek, Z. f. anorg. Chem. 97, 312—336 (1916). Über Cer ist von Moissan einiges angegeben. Über Silicium und Titan existiert eine grössere ältere wissenschaftliche (Cyan — Stickstoff — Titan) und neuere Patentliteratur (Carbazotsilicium). Anstatt Cer wäre eigentlich Lanthan das richtige Homologe, aber es war ganz aussichtslos, jetzt Lanthanverbindungen zu erhalten.

Im ersten Teil meiner Arbeit stellte ich Magnesiumnitrid dar und prüfte dessen merkwürdige Reaktionen mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd von Briegleb und Geuther, Ann. 123, 236 (1862) nach, die für das Magnesium gegenüber seinen Homologen eine Sonderstellung bedingt hätten.

Über das Verhalten von Magnesiumnitrid gegen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

1. Ziel der Untersuchung.

Es gilt zu untersuchen, ob die Behauptung von Briegleb und Geuther, Ann. 123, 235 (1862) richtig ist, dass Magnesiumnitrid

in der Hitze mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd reagiert unter Abscheidung von Magnesiumoxyd und Kohle und grosse Mengen Cyan oder Cyanid bildet, wofür folgende Gleichungen in Betracht kommen nach Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem. II, 2, 394.

$$Mg_3N_2 + 3\,CO = 3\,MgO + C_2N_2 + C \text{ und}$$
$$2\,Mg_3N_2 + 3\,CO_2 = 6\,MgO + C_2N_2 + C + N_2$$

Ebenso möglich wäre natürlich die Gleichung

$$4\,Mg_3N_2 + 6\,CO_2 = 12\,MgO + 3\,C_2N_2 + N_2$$

Das Magnesiumnitrid würde damit eine Ausnahmestellung einnehmen, denn weder mit Calciumnitrid noch mit Aluminiumnitrid ist die Bildung von Metallcyaniden ohne Mitwirkung von Alkalien beobachtet worden.

Spengel, Z. f. anorg. Chem. 82, 200 (1913), erhielt bei der Behandlung von Aluminiumnitrid mit Kohlendioxyd bei 1300° ausschliesslich Oxydation und mit Kohlenoxyd bei 1100° überhaupt keine Reaktion.

In der Abhandlung von Briegleb und Geuther sind keine experimentellen Beweise für die Richtigkeit der hypothetischen Gleichungen zu finden.

2. Darstellung des Magnesiumnitrides.

Ich leitete während zirka einer halben Stunde in einer Stahlröhre bei ca. 900°, welche Temperatur mittelst eines Platin-Rhodium-Thermoelementes bestimmt wurde, trockenen, sauerstoffreien Stickstoff über Magnesiumpulver, das sich in einem Porzellan- oder Nickelschiffchen befand, und liess das Produkt im Stickstoffstrom erkalten. Der Stickstoff wurde dadurch vom Sauerstoff befreit, dass er vor seinem Eintritt in die Stahlröhre in einem im Verbrennungsofen erhitzten Glasrohr über mehrere reduzierte Kupferspiralen geleitet wurde; ich achtete darauf, dass die letzten Spiralen immer blank blieben. Für die Nitridbildung zog ich die Nickelschiffchen vor, da später beim Erhitzen auf höhere Temperaturen die Porzellanschiffchen an der Röhre festschmolzen.

3. Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Magnesiumnitrid.

Das, um die Einwirkung der feuchten Luft zu vermeiden, im zugeschmolzenen Glasrohr abgewogene Nitrid wurde in einem, mit einem Reitmeyeraufsatz versehenen Kolben mit verdünnter Natronlauge verkocht, und das entwickelte Ammoniakgas nach dem Kühlen in einer Vorlage nach Volhard in normaler Salzsäure aufgefangen und titriert.

Der Gehalt an Stickstoff bei der Darstellung nach obiger Methode beträgt ca. 95% der Theorie.

Es seien hier die Resultate zweier Analysen angeführt:

1. Gew. d. angew. Subst.	0,6232 gr
Verbr. ccm n. HCl	11,70 ccm
Gefundener N in gr	0,1639 gr
In Proz. d. Subst.	26,30 %
In Proz. d. theor. Menge	94,77 %
2. Gew. d. angew. Subst.	0,8326 gr
Verbr. ccm n. HCl	15,70 ccm
Gefundener N in gr	0,2199 gr
In Proz. d. Subst.	26,42 %
In Proz. d. theor. Menge	95,19 %

Reines Magnesiumnitrid sollte enthalten: 72,25% Mg und 27,75% N.

Magnesiumnitrid ist olivgrün und zersetzt sich mit wenig Wasser bei starker Erhitzung unter Ammoniakentwicklung. Es ist an der gewöhnlichen feuchten Atmosphäre sehr zersetzlich, was Briegleb und Geuther richtig angeben.

Um zu untersuchen, wie rasch das Nitrid seinen Stickstoffgehalt an der Luft verliert, machte ich folgende zwei Analysen nach der bekannten Methode:

Unmittelbar nach der Darstellung eingeschmolzen

1. Gew. d. angew. Subst.	0,5237 gr
Verbr. ccm n. HCl	9,32 ccm
Gefundener N in gr	0,1306 gr
In Proz. d. Subst.	24,93 %

Den Rest der gleichen Probe liess ich während einer Stunde offen an der Luft liegen und analysierte ihn dann:

2. Gew. d. angew. Subst.	0,6925 gr
Verbr. ccm n. HCl	6,33 ccm
Gefundener N in gr	0,0886 gr
In Proz. d. Subst.	12,81 %

Wenn man den in der ersten Analyse gefundenen Stickstoffgehalt gleich 100 Prozent setzt, so beträgt der Gehalt an Stickstoff nach einstündigem Liegen nur noch 51,36% des ursprünglichen; der Verlust somit 48,64%.

Der Mindergehalt an Stickstoff in den frisch dargestellten Präparaten kann von der Beimengung unangegriffenen Magnesiums herrühren, oder von der sofort eintretenden Zersetzung mit Wasserdampf. Um die letztere nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde das Nitrid jeweils unmittelbar nach der Darstellung noch heiss aus dem Röhrenofen genommen und sofort in Glasröhrchen eingeschmolzen.

Ein weniger gutes Präparat von Magnesiumnitrid wird erhalten durch Darstellung im Rose'schen Tiegel. Zu diesem Zwecke leitete ich trockenen sauerstoffreien Stickstoff in den mit Magnesiumpulver zu zwei Drittel gefüllten Rose'schen Tiegel und erhitzte über einem Bunsenbrenner. Der Stickstoffgehalt dieses Reaktionsproduktes betrug aber nur 49,2% der Theorie.

Die Analyse ergab:

Gew. d. angew. Subst.	0,5896 gr
Verbr. ccm in n. HCl	5,75 ccm
Gef. N in gr	0,0805 gr
In Proz. d. Subst.	13,65 %
In Proz. d. theor. Menge	49,2 %

4. Versuche mit Magnesiumnitrid und Kohlenoxyd.

Wenn das im Überschuss verwandte Kohlenoxyd, Kohlendioxyd als Verunreinigung enthält, so war Gefahr vorhanden, dass in der vorgelegten Alkalilauge überhaupt kein Cyanid mehr zurückblieb. Ich verwendete daher Kohlenoxyd nach E. Rupp, C. 1908, II, 1422, aus gleichen Mengen konz. Schwefelsäure und Ameisensäure dargestellt, mit Kalilauge und Pyrogallollösung gewaschen.

I. Versuch: Ich leitete getrockneten Stickstoff bei 900° während einer halben Stunde über Magnesiumpulver im Nickelschiffchen, und dann, ohne das Nitrid herauszunehmen, und ohne erkalten zu lassen, während vier Stunden bei der durch das Thermoelement bestimmten Temperatur von 1250° getrocknetes Kohlenoxyd, das durch Kalilauge und Pyrogallollösung geleitet worden war und auf Grund einer Gasanalyse als fast rein gelten konnte. Sein Stickstoffgehalt, nur dieser kommt für uns in Betracht, betrug 3,8%. Das ausströmende Gas fing ich in 20 ccm Natronlauge auf. Ich erhielt aber keine Reaktion, weder auf Cyanid noch auf Cyanat. Das Schiffchen war nach Abschluss des Versuches zur Hälfte mit weissem Magnesiumoxyd und zur Hälfte mit Kohle gefüllt. Nur beim Herausnehmen des Schiffchens war bei einzelnen Versuchen für einen Augenblick der Geruch von Blausäure wahrnehmbar.

Der Stickstoffgehalt des zurückbleibenden Gemisches von Magnesiumoxyd und Kohle war noch 11,5% der Theorie.

Gew. d. angew. Subst.	1,2352 gr
Verbr. ccm n. HCl	3,74 ccm
Gef. N in gr	0,0524 gr
In Proz. d. Subst.	4,24 %
Der theor. Gehalt an N wäre	0,4744 gr
Der gef. N beträgt also	11,05 %

II. Versuch: Der Versuch wurde zweimal wiederholt mit feuchtem Kohlenoxyd, das zuerst durch 30%ige Schwefelsäure und das nächste Mal durch Wasser geleitet wurde, um zu prüfen, ob vielleicht nicht das Magnesiumnitrid, sondern das aus ihm durch Wasser frei gemachte Ammoniak reagiert nach:

$$NH_3 + C = HCN + H_2$$

Bergmann, Journ. f. Gasbeleuchtung 1896, 117; Abegg, Handb. d. anorg. Chem. III, 2, 229, gibt an, dass Ammoniak beim Leiten über glühende Kohle bei 1300° zu 90% Cyanwasserstoff gibt.

Das Resultat war aber auch wie beim ersten Versuch durchaus negativ.

Als ich dann bei einigen weiteren Versuchen vor dem Einleiten des Kohlenoxydes über das erhitzte Magnesiumnitrid den Stickstoff im erkalteten Ofen durch Kohlenoxyd völlig verdrängte, konnte ich während der Reaktion qualitativ das Entstehen von freiem Stickstoff nachweisen; es scheint also die Reaktion nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$Mg_3N_2 + 3\,CO = 3\,MgO + 3\,C + N_2$$

Ich versuchte nun, den Verlauf dieser Gleichung experimentell zu verifizieren.

III. Nachweis von freiem Stickstoff als Produkt der Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Magnesiumnitrid.

Ich stellte im Heraeusofen Magnesiumnitrid dar, und schmolz es sofort in zwei Röhren ein. Die eine Probe verwendete ich zur Stickstoffbestimmung:

Gew. d. angew. Subst.	0,4256 gr
Verbr. ccm n. HCl	7,33 ccm
Gef. N in gr	0,1027 gr
In Proz. d. Subst.	24,13 %
In Proz. der theor. Menge	86,99 %

Die zweite Probe brachte ich in einem Nickelschiffchen in ein Nickelrohr in den Heraeusofen. Die Luft wurde nun mit Kohlenoxyd verdrängt, welches zwei Waschflaschen mit Kalilauge, zwei Chlorcalciumröhren und eine Waschflasche mit Schwefelsäure passiert hatte. Nachdem ich festgestellt hatte, dass das Gasgemisch am hinteren Ende des Apparates die gleiche Zusammensetzung hatte, wie das hinter den Kalilaugeflaschen aufgefangene, nämlich 3,5 % Stickstoff, erhitzte ich auf 1250° und fing das Gas in einer Gasauffangröhre auf über Wasser. Das Resultat der Analyse ergab:

Aus 0,5890 gr angewandter Substanz erhielt ich ein Gasvolumen von 845,2 ccm bei 741 mm Druck und 19°. Davon waren 127,7 ccm Stickstoff abzüglich 29,1 ccm, die sich im angewandten Kohlenoxyd als Beimengung befanden. Reduziert auf 760 mm Druck und 0° und Trockenheit, ergibt dies 87,57 ccm Stickstoff. Da das Magnesiumnitrid, wie vorher gefunden worden war, 86,99 %ig war, hätten sich im ganzen aus den 0,5890 gr 113,7 ccm Stickstoff entwickeln können, die noch um die 4,6 ccm erniedrigt werden müssen, welche sich noch im Rückstand befanden, also 109,1 ccm.

Im festen Reaktionsprodukt im Schiffchen bestimmte ich Stickstoff, Cyanid, Kohle und Magnesium und zwar auf folgende Weise.

In doppeltdestilliertem Wasser löste ich 1,6959 gr Natriumhydroxyd und fand darin eine Menge von Chlorion, die 0,0147 gr Silberchlorid entspricht. Ich brachte zu dem Rückstand von der Reaktion mit Kohlenoxyd 2,5860 gr Natriumhydroxyd, in doppeltdestilliertem Wasser gelöst, und machte so die Stickstoffbestimmung. Aus der angesäuerten Lösung fällte ich mit Silbernitrat das Cyanion und erhielt 0,0236 gr Niederschlag, so dass also höchstens Spuren von Cyanid anwesend sein können; denn die dem Chlorgehalt der Natron-

lauge entsprechende Menge Silberchlorid beträgt 0,0224 gr, die Differenz der tatsächlich gefundenen gegenüber der berechneten somit nur 0,0012 gr. Wenn man dabei die experimentellen Fehler berücksichtigt, so ist diese, 0,0002 gr Cyanion entsprechende Menge kaum als Beweis für das Vorhandensein messbarer Quantitäten von Cyanion zu betrachten.

Die Stickstoffbestimmung ergab noch 0,0059 gr Stickstoff, was einem Volumen von 4,6 ccm gleichkommt.

Kohle erhielt ich 0,1663 gr anstatt 0,1407 gr, bezogen auf 87,57 ccm Stickstoff.

Aus dem Filtrat der Cyanbestimmung fällte ich das Magnesium aus und erhielt nach dem Glühen des Niederschlages 1,9232 gr Magnesiumpyrrophosphat, entsprechend 0,4200 gr Magnesium. Wenn die angewandten 0,5890 gr 86,99%iges Magnesiumnitrid neben dem Nitrid nur unangegriffenes Magnesiummetall enthalten hätten, so wäre ihr Magnesiumgehalt 0,4469 gr gewesen. Wenn anderseits der Mindergehalt des Ausgangsmaterials durch die Gegenwart von Magnesiumhydroxyd veranlasst war, so wären 0,4021 gr Magnesium zu erwarten (vom Nitrid 0,3702 gr, vom Hydroxyd 0,0319 gr).

Die Wahrheit dürfte in der Mitte liegen, das Röhrennitrid enthielt sowohl Magnesiummetall als auch Magnesiumhydroxyd.

Stellen wir nochmals alle Zahlen zusammen, die nach dem Gehalt des Ausgangsmaterials und nach der Gleichung berechneten Werte,

Berechnete	Menge	N	109,1 ccm;	tatsächlich gef.	87,57 ccm
„	„	Kohle	0,1663 gr;	„	„ 0,1407 gr
„	„	Mg	0,4200 gr;	„	„ 0,4021 gr
					oder 0,4469 gr

so ergibt sich, dass der Ausfall des Versuches die Brauchbarkeit der Gleichung beweist, wenn man die Versuchsfehler infolge Löslichkeit der Gase im Wasser usw. berücksichtigt.

5. Untersuchung der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Magnesiumnitrid.

I. Versuch. Ich stellte Magnesiumnitrid dar und leitete, ohne das Präparat aus dem Ofen zu nehmen und ohne die Heizung zu unterbrechen, bei 1250° während drei Stunden getrocknetes Kohlendioxyd über.

Um den Cyanwasserstoff, der durch Kohlendyoxyd frei würde, aufzufangen, legte ich nach der Natronlauge 0,1 n. Silbernitratlösung vor. Ich erhielt in der Natronlauge keine Reaktion auf Cyanat, und in der Silbernitratlösung war kein Cyanid nachweisbar, ebensowenig trat der Geruch von Blausäure auf. Das Reaktionsprodukt war völlig weiss, es war also keine Kohlenabscheidung eingetreten; es war völlig stickstoffrei. Die Reaktionsgleichung muss demnach heissen:

$$Mg_3N_2 + 3\,CO_2 = 3\,MgO + 3\,CO + N_2$$

Mit anderen Worten: Kohlendioxyd wirkt auf Aluminiumnitrid wie auf Magnesiumnitrid nur als Oxydationsmittel unter Bildung des Oxydes und Austreiben des Stickstoffes.

II. Versuch mit Bilanzierung sämtlicher Produkte.

Aus 0,2846 gr Magnesium stellte ich Magnesiumnitrid dar, liess es im Stickstoffstrom erkalten, verdrängte im erkalteten Ofen den Stickstoff vollständig durch Kohlendioxyd und erhitzte dann im langsamen Kohlendioxydstrom auf 1250°; das entweichende Gas fing ich über Kalilauge in einer Gasauffangröhre auf und analysierte es.

Ich erhielt so in zwei Stunden:

Ein Gasgemisch von	355,8 ccm
Davon war Kohlendioxyd	4,36 „
Sauerstoff	2,18 „
Also Stickstoff u. Kohlenoxyd	349,26 ccm
Auf 0°,760 mm Druck u. Trockenheit red.	317,4 „
Stickstoff	69,9 „
Kohlenoxyd	247,5 „

Vom Kohlenoxyd sind in Abzug zu bringen 13,2 ccm, die aus dem Kohlendioxyd frei wurden, denn dieses gab ein Molekül Sauerstoff ab an metallisches Magnesium des aus früheren Versuchen als 95%ig gefundenen Magnesiumnitrides und machte so Kohlenoxyd frei. Ferner wurde bei 1200° 0,03% Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff dissoziiert, Abegg, Handb. d. anorg. Chem. III, 2, 178; diese Menge wurde aus den gefundenen 2,18 ccm Sauerstoff berechnet zu 4,36 ccm Kohlenoxyd.

Es bleiben also noch Kohlenoxyd 229,94 ccm
und Stickstoff 69,9 ccm.

Die nach obiger Gleichung berechneten Mengen wären gewesen:

Kohlenoxyd	249,06 ccm
Stickstoff	83,03 „

Das theoretische Verhältnis von Stickstoff zu Kohlenstoff wäre 1 : 3, das gefundene 1 : 3,29.

Wenngleich die gefundenen Volumina mit den berechneten nicht gut übereinstimmen, so darf doch durch diesen Versuch, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten in Betracht zieht (Löslichkeit der Gase im Sperrwasser), die obige Gleichung als bewiesen gelten.

6. Versuche zur Erklärung der Angaben von Briegleb und Geuther.

Da es also weder mit Kohlenoxyd, noch mit Kohlendioxyd gelang, aus Magnesiumnitrid Dicyan zu erhalten, so erhob sich die Frage, wie Briegleb und Geuther zu ihrem vermeintlichen Resultat kamen. Folgende Möglichkeiten sind zu berücksichtigen:

a) Das Magnesium war unrein; Briegleb und Geuther haben es nach Deville und Caron dargestellt durch Reduktion von Magnesiumchlorid mit Natrium; es konnte demgemäss z. B.

Kalium- oder Natriumhydroxyd enthalten. Nach den Angaben der Literatur gelingt es, aus Magnesiumnitrid und Alkalikarbonat, mit Kohle, Cyanide darzustellen nach:

$$Mg_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2\,NaCN + 3\,MgO$$

O. Schmidt, Bonn a/Rh. D. R. P. 176 080
D. R. P. 180 118

Z. f. Elektrochem. 1907, 28. Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem. II II. 211. Spengel. Diss. Basel S. 28 ff., S. 59 ff.

Die Umwandlung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in Karbid wäre durch Kohlendioxyd selbstverständlich leicht bewirkt worden.

b) Die Umwandlung des Nitridstickstoffs in Cyanidstickstoff ist auch möglich o h n e Alkalikarbonat, wenn nur eine als Base wirkende Substanz anwesend ist; als solche kann aber eventuell Magnesiumoxyd dienen. Wenn man Kohlenoxyd über Magnesiumnitrid leitet, so scheidet sich Kohle ab und Magnesiumnitrid wird in Magnesiumoxyd verwandelt. In einem gewissen Zeitpunkt werden also gleichzeitig vorhanden sein Magnesiumoxyd, Magnesiumnitrid, Stickstoff und Kohle, und dann ist eine Reaktion möglich etwa nach der Gleichung:

$$Mg_3N_2 + 2\,N_2 + 6\,C = 3\,Mg(CN)_2$$

In Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem. II, II, 211 ist die analoge Gleichung für Calciumnitrid angegeben, allerdings ohne Beweis und ohne Literaturangabe. Nämlich

$$Ca_3N_2 + 2\,N_2 + 6\,C = 3\,Ca(CN)_2$$

Weiter heisst es dort: „Erhitzt man Calciumnitrid mit Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff auf 1200°, so entsteht Calciumcyanid." Als Autor ist Moissan angegeben; aber bei ihm heisst es, Calciumnitrid gebe mit Kohle erhitzt Calciumcarbid.

In unserem Falle würde das Cyanid seinerseits vom Wasserdampf im Rohr schon beim Öffnen des Ofens zersetzt und dadurch der „Cyangeruch" oder richtiger der Blausäuregeruch erklärt.

Auch eine Reaktion nach folgender Gleichung wäre denkbar,

$$Mg_3N_2 + 2\,CO = Mg(CN)_2 + 2\,MgO$$

wobei allerdings die Wirkung des Magnesiumoxydes in der Gleichung nicht zum Ausdruck kommt, wenn man nicht die Bildung eines basischen Magnesiumcyanides annehmen will.

Der zweiten Hypothese nach musste sich die Cyanidbildung begünstigen lassen durch vorherige Zugabe von Kohle oder Magnesiumoxyd und durch Überleiten von freiem Sauerstoff. Demgemäss wurden folgende Versuche angestellt.

Nach der Gleichung

$$Mg_3N_2 + 2\,N_2 + 6\,C = 3\,Mg(CN)_2$$

stellte ich in der gewohnten Weise Magnesiumnitrid dar aus 0,5784 gr Magnesium, vermischt mit Kohle im Gewichtsverhältnis 101 : 72 und

zwar bei 900°, wo das Magnesiumnitrid mit Kohle noch nicht reagieren konnte; nach der Bildung des Nitrides steigerte ich die Temperatur auf 1250° im Stickstoffstrom. Als Resultat erhielt ich im Schiffchen ein graues Gemenge. Die Silbernitratlösung, in die ich das Reaktionsprodukt brachte, säuerte ich mit Salpetersäure an und filtrierte von Kohle ab. Das Silbercyanid löste ich mit Ammoniak aus dem Filter und fällte es durch Ansäuern wieder aus, filtrierte durch einen Alumdumtiegel und bestimmte durch den Gewichtsverlust beim Glühen das Silbercyanid. Dieser Verlust betrug 0,0417 gr, was ebensoviel Gramm Cyanion entspricht. Es hat also ungefähr der zehnte Teil des Nitridstickstoffs reagiert.

Beim nächsten Versuch ging ich aus von der Gleichung:

$$Mg_3N_2 + 2\,C = Mg(CN)_2 + Mg$$

bei Gegenwart von Magnesiumoxyd als Base.

Ich bereitete aus 0,4424 gr Magnesium und Kohle im Gewichtsverhältnis 101 : 24 bei Gegenwart von Magnesiumoxyd das Nitrid; untersuchte das Reaktionsprodukt nach dem obigen Verfahren und erhielt 0,0030 gr Cyanion.

Nun haben freilich Briegleb und Geuther nicht angegeben, es sei bei ihren Versuchen Magnesiumcyanid entstanden, sondern sie sprechen von „Cyan". Der Ausdruck ist nicht präzis; es könnte Dicyan oder Blausäure darunter verstanden werden. Die letztere aber entweicht vermutlich sehr leicht aus Magnesiumcyanid durch Hydrolyse an der feuchten Luft namentlich in der Wärme.

Um mich davon zu überzeugen, habe ich versucht, Magnesiumcyanid darzustellen, zuerst nach O. Schultz, Diss., Göttingen 1856. J. p. Chem. 68, 257. Aus seiner Beschreibung der Darstellung des Bariumcyanides entnehme ich kurz folgendes.

„Kaliumferrocyanid und Bariumchlorid werden in heisser Lösung miteinander vermischt; das ausfallende Gemisch von Kaliumferrocyanid und Bariumferrocyanid wird bei 100° getrocknet und unter Ausschluss von Luft geglüht. Der im Innern der Masse entstandene schwarze Rückstand wird nach dem Erkalten gepulvert, in geschlossenem Gefäss mit Wasser behandelt und die Lösung von dem abgeschiedenen Eisenkarbonat abdekantiert. Aus der eingedampften Lösung scheiden sich kleine Kristalle von Bariumcyanid aus, die sich an der Luft rasch mit einer Schicht von Bariumkarbonat bedecken."

„Das Magnesiumferrocyanid wurde als gelblicher Niederschlag erhalten beim Vermischen von Magnesiumsulfat- und Kaliumferrocyanidlösung. Diese wie die oben genannte Bariumverbindung behandelt, ergibt Kristalle von Magnesiumcyanid, die sich aber an der Luft rasch zersetzen, doch weniger leicht als Calciumcyanid, sodass das Magnesiumcyanid von dieser Gruppe als die beständigste Verbindung angesehen werden kann. Immerhin ist es so leicht zersetzbar, dass man es nicht in fester Form aufbewahren kann."

Ich bemühte mich mit Zuhilfenahme aller Vorsichtsmassregeln, wie Extrahieren mit möglichst wenig Wasser und Eindampfen im Vakuum, diese Verbindung nach der angeführten Vorschrift darzu-

stellen, doch ohne Erfolg. Ich erhielt bei keinem Versuch einen Rückstand, der mehr als eine dünne Schicht am Boden des Kolbens gebildet hätte.

Wenngleich Schultz das Magnesiumcyanid als die beständigste Verbindung dieser Gruppe betrachtet, so scheint ihre Lösung doch so stark der Hydrolyse unterworfen zu sein, dass es in festem Zustand überhaupt nicht dargestellt werden kann, oder aber das Magnesiumcyanid ist infolge seiner Schwerlöslichkeit nur zu geringem Teil in Lösung gegangen. Da Schultz keine Angabe über irgendeine Analyse gemacht hat, so kann nicht beurteilt werden, ob er wirklich das vermutete Magnesiumcyanid vor sich hatte.

Weitere Angaben über Magnesiumcyanid finden sich in der Literatur nicht, als eine sehr alte kurze Notiz von Scheele, Opuscula chemica et physica 2, 148, dass sich frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd in Blausäure leicht löse.

Um die Eigenschaften des Magnesiumcyanides zu studieren, ging ich vor wie folgt.

Wasserfreie Blausäure verdünnte ich auf ungefähr das Doppelte mit Wasser und bestimmte ihren Gehalt. In ein gewogenes Wägfläschchen, das mit ca. 2 gr Kaliumhydroxyd in 2 ccm Wasser beschickt war, brachte ich ca. ein halbes Gramm der verdünnten Blausäure, goss den Inhalt in überschüssige Silbernitratlösung, säuerte an, um das Silberhydroxyd zu lösen, filtrierte durch einen Alumdumtiegel ab und trocknete bei 100°. Die Säure war 52,5%ig.

1.	Gew. d. angew. Subst.	0,6343 gr
	Gew. d. gef. AgCN	1,6518 gr
	Prozentgehalt d. Säure	52,56 %
2.	Gew. d. angew. Subst.	0,6973 gr
	Gew. d. gef. AgCN	1,8134 gr
	Prozentgehalt d. Säure	52,48 %

Diese Stammlösung teilte ich in drei Teile, I, II, III. Von der unveränderten Lösung I schüttelte ich 30 ccm mit ca. 15 gr frisch gefälltem, feuchten Magnesiumhydroxyd während zwei Stunden in einer verschlossenen Flasche auf der Schüttelmaschine. Die Lösung färbte sich gelb bis bräunlich; es löste sich anscheinend wenig Magnesiumhydroxyd. Nach dem Abfiltrieren bestimmte ich den Magnesiumgehalt in 16 ccm der Lösung. Das spez. Gew. dieser 52,5%igen Blausäure ermittelte ich aus der Kurve, die sich aus dem mir zur Verfügung stehenden Werte für verdünnte und 100%ige Säure ergab, zu 0,842.

Aus 16 ccm 52,5 %iger HCN erhielt ich 0,6073 gr $Mg_2P_2O_7$
Aus 20 ccm 52,5 %iger HCN erhielt ich 0,7582 gr $Mg_2P_2O_7$,
die 0,1986 gr $Mg(OH)_2$ entsprechen, und 0,0827 gr Mg
20 ccm 52,5 %ige HCN enthalten 8,51 gr Cyanion.

Es besteht also das Verhältnis 8,51 : 0,0827. Das theoretische Verhältnis wäre 52 : 24 oder 8,51 : 3,98 auf Cyanion bezogen; es sind also nur 2,1 % der theoretischen Menge des Magnesiums in Lösung.

Von der Lösung II verdünnte ich 20 ccm auf 100 ccm im Masskolben und schüttelte sie mit ca. 10 gr Magnesiumhydroxyd während zwei Stunden. Die Lösung färbte sich gelblich; es löste sich ein grosser Teil des Magnesiumhydroxydes. In 90 ccm der Lösung bestimmte ich das Magnesium und erhielt:

Aus 90 ccm ca. 10 %iger HCN 3,4025 gr $Mg_2P_2O_7$
Aus 100 ccm ca. 10 %iger HCN 3,7804 gr $Mg_2P_2O_7$,
die 0,9900 gr $Mg(OH)_2$ entsprechen, und 0,4126 gr Mg.

Es ist also in der fünffach verdünnten Blausäure bei gleich viel Cyanion genau fünf mal mehr Magnesiumhydroxyd gelöst worden, als in Lösung I. Verhältnis 8,51 : 0,41; es sind also 10,1 % der theoretischen Menge des Magnesiums gelöst.

Von Lösung III verdünnte ich 20 ccm auf 500 ccm und schüttelte sie mit ca. 15 gr Magnesiumhydroxyd während zwei Stunden. Die Flüssigkeit färbte sich kaum; es wurde fast alles Magnesiumhydroxyd aufgelöst. In 450 ccm des Filtrates bestimmte ich das Magnesium und erhielt:

Aus 450 ccm ca. 2 %iger HCN 6,4688 gr $Mg_2P_2O_7$
Aus 500 ccm ca. 2 %iger HCN 7,1876 gr $Mg_2O_2O_7$,
die 1,8832 gr $Mg(OH)_2$ entsprechen, und 0,7881 gr Mg.

Es sind also in der fünfundzwanzigfach verdünnten Blausäure bei gleichviel Cyanion ungefähr 10 mal mehr Magnesiumhydroxyd gelöst worden als in Lösung I. Verhältnis 8,51 : 0,7187 statt 8,51 : 3,98; es sind also erst 19,8 % der dem Blausäuregehalt entsprechenden Magnesiummenge gelöst.

Diese Untersuchung zeigt, dass in den verdünnten Lösungen mehr Magnesiumion gelöst ist, als in der konzentrierten. Daraus ergibt sich, dass beim Magnesiumcyanid zwei Schwierigkeiten zu überwinden sind: Einerseits ist das Salz schwer löslich, sodass es in konzentrierter Lösung nicht dargestellt werden kann, und andrerseits ist es weitgehend hydrolysiert, sodass auch in der verdünntesten Lösung das Verhältnis der Äquivalente von Säure und Base 5 : 1 statt 1 : 1 beträgt. Erwärmt man die Lösungen, so tritt Zersetzung und Abscheidung von Magnesiumhydroxyd ein.

Die Eigenschaften des Magnesiumcyanides genauer zu studieren, hätte mich zu weit geführt. Die orientierenden Versuche hatten ja zur Genüge bewiesen, dass das Salz weitgehend hydrolysierbar ist, und dass der „Cyangeruch" von Briegleb und Geuther durch Hydrolyse von etwas vorhandenem Magnesiumcyanid erklärt werden kann.

7. Hypothese zur Erklärung der Reaktionen des Magnesiumnitrides.

Nach allen Erfahrungen und Versuchen sind also die Reaktionen des Magnesiumnitrides mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu formulieren nach:

$$Mg_3N_2 + 3\,CO = 3\,MgO + 3\,C + N_2$$

und

$$Mg_3N_2 + 3\,CO_2 = 3\,MgO + 3\,CO + N_2$$

Sie sind beide bedingt durch die grosse Verwandtschaft des Magnesiums zum Sauerstoff, wobei der Stickstoff aus seinen Verbindungen verdrängt wird.

Die Bildungswärme des Magnesiumnitrides ist von Camille Matignon, C. R. 154, 1351 (1912) bestimmt worden, sie beträgt:

$$Mg\ fest + O\ gas = MgO\ fest + 143{,}9\ cal.$$
$$3\ Mg\ fest + N_2\ gas = Mg_3N_2\ fest + 119{,}7\ cal.$$

Aus den beiden Gleichungen folgt für die Reaktion

$$Mg_3N_2 + 3\,O = 3\,MgO + N_2 + 312{,}0\ cal.$$

d. h. also eine Wärmetönung, die nicht nur die Reduktion des Kohlenoxydes ($CO = C + O - 29{,}0$ cal. ergibt für 3 Mol CO: — 87 cal.), sondern auch die Reduktion des Kohlendioxydes zu Kohlenoxyd

($CO_2 = CO + O - 68{,}0$ cal. ergibt für 3 Mol CO_2: — 204 cal.)

noch genügend weit übersteigt, um obige Gleichungen plausibel zu machen. Die Reduktion von Kohlendioxyd bis zu Kohlenstoff durch Magnesiummetall ist übrigens ein bekannter Vorlesungsversuch von K. Brunner, B. 38, 1432 (1905).

Bei allen meinen Versuchen machte ich nun die Beobachtung, dass eine Reaktion namentlich mit Kohlenoxyd erst bei sehr hoher Temperatur, über 1200°, eintritt. Das legte den Verdacht nahe, das Magnesiumnitrid verliere seine Reaktionsträgheit in jenem Temperaturgebiet infolge beginnender Dissoziation in seine Elemente.

$$Mg_3N_2 \rightleftarrows 3\,Mg + N_2$$

Ähnlich haben ja auch Fr. Fichter und G. Oesterheld, Z. f. Elektrochem. 21, 50 (1915) und J. Wolff, Z. f. anorg. Chem. 87, 120 (1914) gefunden, dass Aluminiumnitrid bei genügend hoher Temperatur (> 1870°) dissoziiert. Für Magnesiumnitrid ist in der bisherigen Literatur keine Angabe über Dissoziationsfähigkeit zu finden.

Wenn diese Dissoziation einträte, so würden obige thermische Überlegungen ein anderes Aussehen bekommen, indem die ganze Bildungswärme des Magnesiumoxydes (für 3 MgO = 431,7 cal.) zur Verfügung steht.

8. Versuch über die Dissoziation des Magnesiumnitrides.

Ich stellte im Heraeusofen Magnesiumnitrid dar, presste es durch Schlagen in einem stählernen Zylinder in Form von Pastillen und schmolz diese in Röhren ein.

Eine Pastille benützte ich zur Stickstoffbestimmung, indem ich sie mit Natronlauge erhitzte und das Ammoniakgas in n. Salzsäure auffing.

Gew. d. angew. Subst.	2,7823 gr
Verbr. ccm n. HCl	46,31 ccm
Gef. N in gr	0,6487 gr
In Proz. d. Subst.	23,31 %
In Proz. d. theor. Menge	84,03 %

I. Versuch. Darauf füllte ich den Kessel des elektrischen Vakuumofens von G. Oesterheld, Z. f. Elektrochem. 21, 54 (1915) dreimal mit getrocknetem Bombenwasserstoff und evakuierte denselben stets wieder auf 1,5 mm bei 743,3 mm Druck und 12° Temperatur. Ich erhitzte darauf die Wolframröhre im Innern des Ofens auf 1500° während 12 Minuten. Die Temperatur wurde mit einem Wannerschen Pyrometer bestimmt, indem ich das Rohr seitlich beobachtete. Die Korrektur, die infolge der Absorption durch Kühlwasser und Glasfenster nötig war, bestimmte ich so, dass ich die Temperatur eines durch elektrischen Strom glühend gemachten Platinbleches inner- und ausserhalb des Ofens ablas. Der Unterschied betrug 40°. Er wurde bei allen Messungen in Berechnung gezogen, d. h. zu der direkt abgelesenen Temperatur hinzugezählt. Ich fand eine Druckzunahme von 2 mm Quecksilbersäule, welche von Undichtigkeiten des Ofens und der noch vorhandenen Feuchtigkeit des Wasserstoffes herrührte. Ich führte diese Operation zweimal durch und fand gleiche Resultate.

Ich beschickte nun das Wolframrohr mit 2,5920 gr des 84,03%igen Magnesiumnitrides, füllte und evakuierte den Ofen wieder dreimal in der oben beschriebenen Weise mit Wasserstoff und erhitzte während zwölf Minuten auf 1500°. Ich erhielt nach dem Abkühlen eine Drucksteigerung von 55,0 mm, von welchen 2 mm in Abzug zu bringen sind, also 53,0 mm bei 13° und 742,3 mm Druck. Dem Inhalt des Ofens entsprechend mussten aus 2,5920 gr Magnesiumnitrid, wenn es völlig zerfallen wäre, eine Druckdifferenz von 0,073 Atmosphären oder 55,4 mm Quecksilbersäule und also eine Stickstoffmenge von 518,4 ccm bei 13° und 742,3 mm Druck entstehen.

Der Rückstand war ein Gemenge von weissem Magnesiumoxyd und kristallinischem Magnesiummetall, das mit Säure Wasserstoff entwickelte.

II. Versuch. Um den Rückstand genau zu untersuchen, füllte ich den Ofen wieder dreimal mit im Kipp'schen Apparat erzeugten Wasserstoff und evakuierte wieder. Der Wasserstoff konnte aber nicht sorgfältig genug getrocknet werden, da während der Zeit des langsamen Einfüllens das Magnesiumnitrid teilweise durch infolge Undichtigkeit des Ofens eindringende Feuchtigkeit zersetzt worden wäre. Ich erhielt daher beim Erhitzen des leeren Ofens schon eine Drucksteigerung von 11 mm Quecksilbersäule infolge des eingedrungenen Wasserdampfes.

Der mit 2,8507 gr Magnesiumnitrid beschickte Ofen wurde nach obigem Verfahren während 20 Minuten auf 1500° erhitzt, und es ergab sich nach dem Abkühlen eine Druckerhöhung von 71,4 mm bei 13° und 741 mm Druck, von welcher 11 mm in Abzug zu bringen sind, sodass also verbleiben 60,4 mm. Das Reaktionsprodukt nahm ich so vollständig als möglich heraus, mischte es durch und schmolz es in zwei Röhren ein. Die erste Probe verwandte ich zur Stickstoff-, die zweite zur Magnesiumbestimmung.

In der zur Stickstoffbestimmung verwendeten Menge von 1,0060 gr Gemisch fand ich:

Gew. d. angew. Subst.	1,0060 gr
Verbr. ccm n. HCl	5,90 ccm
Gef. N in gr	0,0827 gr

Bei einem Gesamtgewicht des Reaktionsproduktes von 2,1090 gr entspricht dies einer Menge von 0,1735 gr Stickstoff.

Wenn der Stickstoffgehalt des angewandten Magnesiumnitrides um diese Menge vermindert wird, so bleiben noch 0,4912 gr Stickstoff entsprechend 416,8 ccm bei 13° und 741,4 mm, oder eine Druckerhöhung von 43,5 mm muss eintreten; tatsächlich waren es aber 60,3 mm. Wir müssen den Überschuss an Gas auf Kosten des entstandenen Ammoniaks setzen, welches an seinem Geruch deutlich wahrgenommen wurde, da das Resultat mit Bombenwasserstoff ein weit besseres war. Das durch Feuchtigkeit entstandene Ammoniakgas nimmt einen doppelt so grossen Raum ein als der Stickstoff.

Aus der zur Magnesiumbestimmung angewandten Menge von 1,1030 gr wurden mit verdünnter Salzsäure 378 ccm Wasserstoff entwickelt, welche bei einem Gesamtgewicht des Reaktionsproduktes von 2,1090 gr eine Menge von 0,7836 gr Magnesium ergeben. Die im ursprünglich angewendeten Magnesiumnitrid befindliche Menge von Magnesium war 2,0597 gr; es war aber noch nicht alles Nitrid zersetzt, sodass also nur 1,4838 gr zu erwarten wäre. Es konnte natürlich nicht alles Magnesium zurückgewonnen werden, da ein Teil desselben mit dem Wolframmetall der Röhre verschmolzen war.

Aus dieser Untersuchung geht also mit Sicherheit hervor, dass Magnesiumnitrid im Wasserstoffvakuum auf 1500° erhitzt fast vollständig dissoziiert in freien Stickstoff und metallisches Magnesium.

Es verhält sich also in dieser Beziehung wie seine Homologen. Vom Berylliumnitrid bewies E. Brunner, Z. f. anorg. Chem. 93, 90 (1915), dass es bei 2240° dissoziiert und vom Aluminiumnitrid, G. Oesterheld, Z. f. Elektrochem. 21, 50 (1915), dass seine Dissoziationstemperatur über 1870° liegt.

Bei den Versuchen in Kohlenoxyd- und Kohlendioxydatmosphäre ist der Partialdruck des Stickstoffes ebenfalls anfänglich gleich Null; unter diesen Umständen kann somit die Dissoziation bei 1500° eintreten. Ich habe allerdings in der Regel nur bis 1250° erhitzt; aber auch bei dieser Temperatur dürfte die Dissoziation bereits bemerkbar sein.

Die Dissoziationsversuche bestätigen somit in der Tat die oben geäusserte Vermutung, dass der beginnende Zerfall des Magnesiumnitrides das Zustandekommen der Reaktionen mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd erleichtert.

Von dem neuen Gesichtspunkt aus bietet sich nun die Beobachtung von Briegleb und Geuther folgendermassen dar. Mit Kohlendioxyd ist sicher keine Cyanidbildung eingetreten, wie dies auch meine Nachprüfung erweist.

Mit Kohlenoxyd ist eine untergeordnete Bildung von Dicyan möglich, wenn der abgespaltene Stickstoff mit der fein ausgeschiedenen Kohle reagiert. Noch wahrscheinlicher erscheint freilich eine Bildung von Magnesiumcyanid unter Mitwirkung des aus

dem Nitrid durch Dissoziation frei werdenden Magnesiums. Das Cyanid seinerseits würde dann unter dem Einfluss der feuchten Luft den Geruch nach Blausäure veranlasst haben, den ich auch gelegentlich beobachtete und der die Angabe von Briegleb und Geuther veranlasste. Die Menge ist aber so klein, dass ein analytischer Nachweis nicht gelingt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Kohlendioxyd bei 1250° über Magnesiumnitrid geleitet wirkt oxydierend nach der Gleichung:

$$Mg_3N_2 + 3\,CO_2 = 3\,MgO + 3\,CO + N_2$$

dabei entsteht keine Cyanverbindung.

2. Kohlenoxyd bei 1250° über Magnesiumnitrid geleitet wirkt oxydierend nach der Gleichung:

$$Mg_3N_2 + 3\,CO = 3\,MgO + 3\,C + N_2$$

dabei entsteht keine Cyanverbindung.

3. Magnesiumnitrid dissoziiert bei einer Temperatur von 1500° im Wasserstoffvakuum zum grossen Teil in freien Stickstoff und metallisches Magnesium.

4. Die Angabe von Briegleb und Geuther, bei der Behandlung von Magnesiumnitrid mit Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd entstehe „Cyan", ist dahin zu berichtigen, dass mit Kohlendioxyd überhaupt keine, mit Kohlenoxyd nur ganz untergeordnete, gerade eben durch den Geruch nachweisbare Mengen von Cyanid entstehen. Ihre Bildung ist nicht auf eine direkte Reaktion des Nitrides mit Kohlenoxyd zurückzuführen, sondern sie tritt sekundär mit Hilfe des abgeschiedenen Kohlenstoffs und des abgespaltenen Stickstoffs ein.

5. Die über die Reaktion von Briegleb und Geuther in der Literatur anzutreffenden Gleichungen sind absolut fantastisch und haltlos.

6. Das Magnesiumnitrid nimmt in Beziehung auf seine Reaktion mit Kohlenoxyd keine Sonderstellung ein, sondern reiht sich dem Aluminiumnitrid vollkommen an.

Über die Reaktionen des Cercarbides mit Stickstoff und Ammoniak.

Einleitung.

Unter den Verbindungen, die der Kohlenstoff mit beinahe allen Elementen eingeht, verdienen die Metallcarbide ein besonderes Interesse.

Unter denjenigen Carbiden, die durch Wasser unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt werden; es sind dies diejenigen der

Alkalien, der Erdalkalien, der seltenen Erden und weiter des Berylliums, Aluminiums, Mangans und Urans, gibt es solche, die nur Acetylen und solche, die nur Methan entwickeln. Dazu kommt noch eine Anzahl, die ein Gemisch der beiden Gase und neben diesen noch freien Wasserstoff und flüssige sowie feste Kohlenwasserstoffe liefern.

Den Carbiden, welche mit Wasser Acetylen entwickeln, kann man die allgemeine Konstitutionsformel

$$M - C \equiv C - M$$

zu Grunde legen; sie sind Acetylide; dazu gehören die Carbide der Alkalien, der Erdalkalien und der seltenen Erden.

Die Carbide, welche Methan entwickeln, kann man als Abkömmlinge des Methans auffassen; es sind die Methanide. Es kommt ihnen die Formel zu

$$Al \equiv C - Al = C = Al - C \equiv Al \text{ und } Be = C = Be$$

Viel schwieriger dürfte eine Konstitutionserklärung sein für Carbide, welche Gemische von Kohlenwasserstoffen liefern.

Die betr. Metalle haben die Fähigkeit, mit Stickstoff oder Kohlenstoff oder mit beiden zugleich Verbindungen einzugehen. E. Brunner spricht in seiner Arbeit, Diss. Basel 1915, die Vermutung aus, dass die Acetylide kohlen- und stickstoffhaltige Verbindungen geben, die Methanide unter völliger Abscheidung der Kohle Nitride.

Zutreffend sind diese Reaktionen bei Barium, Strontium, Calcium und Lithium. Die Carbide dieser Metalle sind Acetylide; sie bilden mit Stickstoff oder Ammoniak in der Hitze Cyanide und Cyanamide.

Die Methanide von Aluminium und Beryllium bilden unter Abscheidung der Kohle Nitride und keine Verbindungen, die Kohlenstoff und Stickstoff zugleich enthalten.

Um die von Brunner aufgestellte Frage zu beantworten, stellte ich Cercarbid dar und untersuchte sein Verhalten gegenüber Stickstoff und Ammoniak.

Obschon das Cercarbid ein Acetylid ist, beobachtete ich weder bei der Einwirkung von Stickstoff noch von Ammoniak die Bildung einer Verbindung, die Kohlenstoff und Stickstoff zugleich enthalten hätte; die Frage muss also verneint werden.

Die Fähigkeit, kohlen- und stickstoffhaltige Verbindungen zu bilden, scheint vielmehr eine Eigenschaft der Elemente der drei ersten Gruppen des periodischen Systems zu sein, während das Verhalten der Elemente der übrigen Gruppen noch untersucht werden muss.

Eine andere Gesetzmässigkeit scheint sich noch herauszustellen, nämlich, dass die Fähigkeit eines Elementes zur Bildung von Imiden oder Amiden mit derjenigen ihrer Carbide, Cyanide und Cyanamide zu bilden, parallel geht.

Es trifft dies zu für die Elemente Barium, Strontium, Calcium und Lithium, von denen Imide oder Amide bekannt sind. Beryllium, Magnesium und Cer bilden jedoch kein Imid, noch irgend eine andere Kohlenwasserstoffverbindung.

1. Darstellung von reinem Cerdioxyd aus käuflichem Ceroxalat.

Um die Reaktionen des Stickstoffs mit Cercarbid zu untersuchen, galt es zunächst, aus dem mir zur Verfügung stehenden unreinem Cerium oxalicum ein möglichst reines Cerdioxyd zu gewinnen.

Das durch direktes Glühen aus Ceroxalat dargestellte Cerdioxyd wurde auf seinen Gehalt geprüft, indem ich es mit konzentrierter Salzsäure erhitzte; das durch die Reduktion zu Cerochlorid freigewordene Chlor fing ich in Jodkaliumlösung auf, und titrierte mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung; die Titration ergab:

Gew. d. angew. Subst.	0,7411 gr
Verb. ccm 0,1 n. $Na_2S_2O_3$	24,03 ccm
Gef. in gr Cl	0,0852 gr Cl
Entspr.	0,0769 gr O
Entspr.	0,3370 gr Ce
O in Proz. d. Subst.	10,38 %
In Proz. d. theor. Menge	55,85 %

Ich reinigte nun das Oxalat nach O. N. Witt, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 33, 1315 (1900) durch Oxydation des Ceronitrates, das durch Auflösen in konzentrierter Salpetersäure erhalten wird, mit Ammoniumpersulfat; dabei fällt Cerisulfat aus, das teilweise unter Abscheidung unlöslicher, basischer Salze zerfällt. Durch Neutralisation mit Magnesiumcarbonat, der durch die Hydrolyse frei werdenden Säure wird das Fortschreiten der Hydrolyse ermöglicht; doch muss die Reaktion der Masse stets sauer bleiben, da sonst Lanthan und Didym mit ausfällt. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch Kochen des abgesaugten Niederschlages mit verdünnter Natronlauge entfernt. Dieses Cerioxyhydrat glühte ich an der Luft und analysierte es.

Gew. d. angew. Subst.	1,0009 gr
Verbr. ccm 0,1 n. $Na_2S_2O_3$	47,22 ccm
Gef. in gr Cl	0,1674 gr Cl
Entspr.	0,1511 gr O
Entspr.	0,6623 gr Ce
O in Proz. d. Subst.	15,10 %
In Proz. d. theor. Menge	81,30 %

Durch Lösen des Cerioxyhydrates in konzentrierter Salpetersäure und Zusatz von Ammoniumnitrat und durch mehrmaliges Umkristallisieren erhielt ich Kristalle von Ceriammoniumnitrat, gefärbt wie Kaliumbichromat, die durch Glühen an der Luft Cerdioxyd gaben, welches einen Oxydationswert von 100,88 % hatte; da reines Cerdioxyd in siedender konzentrierter Salzsäure unlöslich ist, setzte ich ca. 2 gr Jodkalium zu, sodass das Cerdioxyd durch die entstehende Jodwasserstoffsäure reduziert wurde. Das frei gewordene Jod wurde in Kaliumjodidlösung aufgefangen und mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

Gew. d. angew. Subst.	0,7783 gr
Verbr. ccm 0,1 n. $Na_2S_2O_3$	45,57 ccm
Gef. in gr. J	0,5784 gr
Entspr.	0,1458 gr O
Entspr.	0,6391 gr Ce
O in Proz. d. Subst.	18,76 %
In Proz. d. theor. Menge	100,88 %

Durch Glühen der Cerrückstände aus meinen Versuchen erhielt ich jeweilen ein ebenso hochprozentiges Cerdioxyd zurück.

2. Darstellung von Cercarbid.

Das so gewonnene Cerdioxyd mischte ich mit verschiedenen Mengen Zuckerkohle, erhitzte es im elektrischen Vakuumofen und untersuchte das Reaktionsprodukt. Die Zuckerkohle, die mir zur Verfügung stand, hinterliess nach dem Verbrennen 0,97% Asche.

Bis jetzt wurde das Cercarbid im Moissan- oder im Lichtbogenofen dargestellt, wo ein gleichmässiges Erhitzen und Durchschmelzen ausgeschlossen war. Wenn irgendwo, so muss im Röhrenwiderstandsofen, wo sich die Substanz in einem gleichmässig erhitzten Rohr befindet, ein gleichmässiges Produkt entstehen. Dadurch, dass die Temperatur der Reaktion genau abgelesen werden kann, was bis jetzt noch nie gelungen ist, ist es auch möglich, festzustellen, ob bei verschiedenen Temperaturen verschieden konstituierte Produkte entstehen. Damit wird die Frage endgültig aus der Welt geschafft, ob die bei der Zersetzung des Cercarbides mit Wasser entstehenden verschiedenen Gase durch ein Gemisch verschieden konstituierter Carbide bedingt sind.

Für die Entstehung des Cercarbides stellt Moissan, Comptes rend. 122, 357 (1896) folgende Gleichung auf:

$$CeO_2 + 4\,C = CeC_2 + 2\,CO$$

Demgemäss brachte ich ein Gemisch von 172 Teilen Cerdioxyd und 48 Teilen Zuckerkohle in einem Graphitschiffchen in das Graphitrohr des Vakuumofens und erhitzte langsam. In den Angaben Moissans scheint ein Druckfehler vorzuliegen; er spricht von einem Gewichtsverhältnis 192:48; das Molekulargewicht des Cerdioxydes ist aber 172 und das der Kohle 12. Bei der Darstellung des Cercarbides konnte ich kein Wolframrohr anwenden, da sich sonst mit der Kohle des Schiffchens oder des Reaktionsgemisches Wolframcarbid gebildet hätte.

Trotz vorsichtigen Erhitzens zerstäubte aber das Gemisch stets, auch wenn es zu Pastillen gepresst war, wohl wegen der Gasentwicklung, und bei beginnender Rotglut war nichts mehr im Schiffchen; auch ein Schiffchen mit eingepasstem Deckel leerte sich sofort. Daher erhitzte ich in einem zylindrischen Graphitbüchschen mit einschraubbarem, feindurchbohrtem Deckel; von nun an hatte ich keine wesentlichen Verluste mehr. Die Temperatur, die ich mit einem Wannerschen Pyrometer bestimmte, steigerte ich bis 1650°. (Bei allen meinen Temperaturangaben habe ich den durch Absorption entstehenden Fehler korrigiert.) Nach dem Abkühlen fand ich im Büchschen schöne gelbbraune Kristalle, die an der Luft rasch zu einem braungrünen Pulver zerfallen.

Das Cercarbid wurde bis jetzt dargestellt und zum Teil untersucht von:

Petterson, Ber. 28. 2419 (1895)
Moissan, C. r. 122. 357 (1896)
Muthman, Hofer und Weiss L. Ann. 320,263 (1901)
Berthelot, C. r. 132. 289 (1901)
Sterba, C. r. 134. 1056 (1902)
Damiens, C. r. 157. 335 und 215
Damiens, Ann. d. Chimie [9]. 10 137 und 330 (1918)

Petterson stellte das Carbid durch Reduktion des Ceroxydes mit Kohlenstoff im elektrischen Lichtbogenofen dar; näheres über seine Eigenschaften und über die analytische Untersuchung teilt er uns nicht mit.

Einen genauen Bericht verdanken wir Moissan. Dieser erhitzte ebenfalls Cerdioxyd und feingepulverte Kohle im elektrischen Ofen; das Oxyd schmilzt, dann tritt Kohlenoxydentwicklung auf. Wenn ruhiger Schmelzfluss eingetreten ist, lässt man erkalten; die Masse ist prächtig, goldglänzend kristallisiert. Mit einem Überschuss von Wasser tritt stürmische Gasentwicklung auf; bei dieser Zersetzung bildet sich ein weisser Niederschlag, dessen Zusammensetzung erst in allerneuster Zeit von Damiens untersucht worden ist, und ein Gas, das auf Grund mehrerer Gasanalysen als ein Gemisch von Acetylen, Äthylen und Methan gelten darf neben einigen Tropfen flüssiger Kohlenwasserstoffe, die 3—4% des gesamt gefundenen Kohlenstoffes enthalten. Und zwar ergaben sich ca.:

75,5 % Acetylen
4,0 % Äthylen
20,5 % Methan

Das Auftreten von Acetylen und Methan in ziemlich konstantem Verhältnis liess Moissan vermuten, dass ein Gemisch zweier verschiedener Carbide vorliege, von denen das eine gleich dem Calciumcarbid Acetylen, das andere gleich dem Aluminiumcarbid Methan entwickelt. Mit negativem Erfolg verlief ein Versuch, die beiden Carbide durch Einwirkung verdünnter Säuren oder durch fraktionnierte Destillation des Carbids, zu trennen. Das Mengenverhältnis der entwickelten Kohlenwasserstoffe variiert ganz bedeutend, je nachdem zu der Zersetzung Säure oder Wasser verwendet wird; auch die Temperatur der Reaktion ist von Einfluss.

Muthmann und seine Mitarbeiter haben bei der Zersetzung des Carbides ein Kohlenwasserstoffgemisch von ca.

84 % Acetylen und
16 % Äthylen

gefunden; Methan scheinen sie nicht erhalten zu haben. Sie sprechen die Vermutung aus, dass noch ein zweites kohlenstoffärmeres Carbid existiere.

Berthelot glaubt, dass nicht nur, wie nach der Gleichung zu erwarten wäre,

$$CeC_2 + H_2O = C_2H_2 + CeO + aq.$$

Ceroxydul gebildet werde, sondern neben demselben noch höhere Oxyde wie Cersesquioxyd. In diesem Falle würde ein Über-

schuss von Wasserstoff erzeugt werden, der hydrierend auf das Acetylen einwirkt.

Sterba fand die Vermutung, dass zwei Carbide existieren, nicht bestätigt, jedoch erhielt er beim Erhitzen von Cerdioxyd und weniger Kohle, als der Forderung der Gleichung entsprechen, Ceroxycarbid etwa nach der Gleichung:

$$3\,CeO_2 + 4\,C = CeC_2 \cdot 2\,CeO_2 + 2\,CO$$

Es gelang ihm durch Zersetzung mit Eiswasser und durch Aufschlemmen, das Oxycarbid von Cerhydroxyd und Kohle und das durch Wasser kaum angreifbare Cercarbid zu trennen. Das Ceroxycarbid wird durch verdünnte Säuren unter Bildung von ausschliesslich ungesättigten Kohlenwasserstoffen zersetzt.

Als massgebend für meine Untersuchungen betrachte ich die Abhandlungen von Damiens, weil sie die neuesten sind auf dem Gebiete der Carbide der Cergruppe und weil sie als einzige in der mir verfügbaren Literatur genaue Resultate gründlicher Analysen enthalten. Ich möchte hier eine kurze Zusammenfassung seiner Untersuchungen geben. Seine neuesten Resultate sind erst veröffentlicht worden, als ich schon mit meiner Arbeit begonnen hatte, sodass ich seine Erfahrungen nicht von Anfang an verwerten konnte.

Diese Carbide stellte Damiens aus zu Pastillen gepresstem Cerdioxyd und Zuckerkohle in einem offenen Tiegel mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens dar.

Die Analysen wurden durchgeführt wie folgt:

Eine bekannte Menge Cercarbid wurde mit verdünnter Salpetersäure behandelt, der Graphit abfiltriert, getrocknet und gewogen. Anderseits wurde die Kohle durch Verbrennung bestimmt und der Rückstand als Cerdioxyd gewogen. Aus diesen Bestimmungen ergab die erste den ausgeschiedenen Graphit, die zweite die gesamte Kohle. Auf Grund der Resultate wurde die Formel CeC_2 aufgestellt.

Die metallographische Prüfung ergab homogene, hexagonale, goldglänzende Kristalle, unter denen sich schwarze Lamellen von Graphit befanden.

Die sehr komplizierte Gasanalyse ergab ein Gasgemisch von 121 ccm auf ein Gramm Cercarbid, bestehend hauptsächlich aus Acetylen und Wasserstoff, neben andern ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Methan ist nicht zugegen. Damiens stellt fest wie Moissan, dass die entstehende Gasmenge von der Reaktionstemperatur und von der physikalischen Beschaffenheit des Carbides abhängig ist.

Die Gleichung für die Gasentwicklung lautet also:

$$CeC_2 + 3\,H_2O = Ce(OH)_3 + C_2H_2 + H$$

Wird das Cercarbid mit verdünnter Salzsäure und Ferrichloridlösung zersetzt, so fehlt der Wasserstoff fast vollständig; woraus Damiens den Schluss zieht, dass ursprünglich Acetylen und Wasserstoff entsteht, ein Teil des letzteren aber verbraucht wird, um Acetylen teilweise zu hydrieren.

Zum ersten mal wurden auch die Rückstände der Carbide bei ihrer Zersetzung mit Wasser untersucht; sie wurden als die Hydrate der Sesquioxyde erkannt. Auch das Hydrat des Cersesquioxydes wurde isoliert, trotzdem der bis jetzt unbekannte Körper sich schon in der Kälte zu Cerihydrat oxydiert.

Die Auffassung Sterbas, dass ein Ceroxycarbid existiere, wird gänzlich verworfen, die roten Kristalle, die dieser erhielt, bestehen aus Cercarbid, das in geschmolzenem Cerooxyd gelöst ist.

Für die Bildung des Cercarbides stellt Damiens folgende Gleichungen auf:

$$2\,CeO_2 + C = Ce_2O_3 + CO$$
$$CeO_3 + 9\,C = 2\,CeC_3 + 3\,CO$$

Dieses Carbid ist löslich in geschmolzenem Cerooxyd (auch er hatte dieses Produkt erhalten) und ist durch Wasser leicht angreifbar, nicht aber in seiner Lösung in Cerooxyd, weshalb Sterba zu der Auffassung kam, das Oxycarbid sei nur durch Säuren zersetzbar. Das Cercarbid ist nur beständig in einem engbegrenzten Gebiet hoher Temperaturen; es dissoziiert beim Abkühlen in CeC_2 und Graphit

$$CeC_3 \rightleftarrows CeC_2 + C$$

Das macht auch verständlich, warum auch im nicht vollständig reduzierten Cerdioxyd immer Graphit enthalten ist und warum in keinem Cercarbid weniger als 4% Graphit gefunden worden sind.

Das Carbid, welches ich im elektrischen Ofen erhalten hatte, schmolz ich, um es vor der Einwirkung der feuchten Luft zu schützen, in ein tariertes Glasröhrchen ein und wog es. Ich brachte dann das zerbrochene Röhrchen in ein mit einem Gasvolumeter verbundenes Kölbchen nebst einigen Kubikzentimetern Wasser in einem aufrechtstehenden Reagensgläschen. Nach dem Ablesen des Volumen warf ich das Wassergefässchen durch Schütteln um; es trat sofort eine heftige Reaktion ein. Nach ihrer Beendigung hatten sich 63,1 ccm Gas entwickelt.

Gew. angew. Subst.	0,6511 gr
Entw. Gasmenge	63,1 ccm
Ber auf 1 gr Subst.	96,91 ccm
In Proz. d. Menge Damiens	80,09 %

Ich machte nun eine Versuchsserie mit dem Reaktionsgemisch 172 : 48 und steigerte die Temperatur immer um 50° und zwar von 1400°—1800°; die Temperatur wurde immer am Boden des Schiffchens abgelesen; die Dauer des Erhitzens betrug 10 Minuten.

Für die Werte der Gasentwicklung erhielt ich eine ziemlich regelmässig ansteigende und wieder abfallende Kurve. Bei 1500° begann die Reaktion und erreichte bei 1550° mit 122,1 ccm Gasgemisch pro Gramm angewandte Substanz ihr Optimum, also ein Resultat, das sich fast vollständig mit dem von Damiens deckt.

Die Volumina sind auf 1 gr d. Cercarbides umgerechnet.

Temp.	1400°	1450°	1500°	1550°	1600°	1650°	1700°	1750°	1800°
ccm	0	0	114,7	122,1	93,7	96,5	92,0	88,0	89,6

Ich stellte nun mehrere male bei 1550° Carbid dar und erhielt bei gleicher Erhitzungsdauer folgende Werte, auf ein Gramm Substanz bezogen in Kubikzentimeter des entwickelten Gases ausgedrückt.

96,0; 87,3; 92,6; 79,4; 89,3; 86,3; 72,2; 94,9; 97,8;

Dabei beobachtete ich, dass, wenn die Reaktion mit wenig herausgespritzten Tropfen Wassers zu verlaufen beginnt, bevor die gesamte Flüssigkeitsmenge dazu gelangt ist, die Reaktion viel stürmischer ist, dass lebhaftes Aufglühen erfolgt, und je lebhafter diese Reaktion, desto grösser war das entwickelte Gasvolumen.

Um durch solche Temperaturunterschiede entstehende Fehler zu vermeiden, musste ich nach einer Analysenmethode suchen, bei der das Carbid immer gleich schnell mit dem Wasser in Berührung kam.

Ich mischte das frisch aus dem Ofen herausgenommene Cercarbid, um es vor Wasser zu schützen, unter absolutem Alkohol gut durch und füllte es in kleine Glasröhrchen, die mit einem Kork gut verschlossen wurden. In das mit dem Gasvolumeter verbundene Kölbchen füllte ich ungefähr 20 ccm Wasser, brachte ein mit Carbid gefülltes ungewogenes Gläschen hinein und verschloss. Der Apparat war so konstruiert, dass ich nach dem Ablesen des Volumen das Röhrchen unter Wasser zerdrücken konnte durch einen Kupferstab, der unten in einer Gabel endigt. Dieser Kupferstab steckte beweglich in einer Metallhülse, die neben dem Gasentbindungsrohr den Gummistopfen durchstiess. Oben war ein Gummischlauch über die Metallhülse und über den Kupferstab mit guten Ligaturen befestigt. Dadurch erreichte ich, dass das Carbid bei jedem Versuch gleich schnell mit einem Überschuss von Wasser zusammen kam. Nach beendeter Reaktion löste ich das Cerhydroxyd in verdünnter Salpetersäure, filtrierte die Kohle ab, dampfte die Salpetersäure ab, nahm mit Wasser und mit Natriumacetat auf und fällte mit Oxalsäure, A b e g g, Handb. d. anorg. Chem. III, 1, 221. Das Oxalat wurde geglüht und als Cerdioxyd gewogen.

Um eine gründlichere Durchmischung des Cerdioxydes und der Kohle zu erzielen, mischte ich beides in einer Kugelmühle, erhielt aber damit keine wesentlich besseren Resultate.

Die Carbidbildung liess ich wieder bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Kohlenmengen und mit verschiedener Dauer der Erhitzung vor sich gehen. Es mögen hier einige Zahlen aufgeführt sein.

Als günstigstes Resultat bekam ich, bei einer Erhitzungsdauer von 15 Minuten auf 1600°, Cerdioxyd und Kohle im Verhältnis 172 : 72 gemischt:

1. Entw. Gasmenge	41,2 ccm	2. 8,6 ccm
Menge d. gef. CeO_2	0,5065 gr	0,1051 gr
Entspr. CeC_2 in gr	0,4829 gr	0,1002 gr
Entw. Gasvol. p. gr. CeC_2	85,3 ccm	85,8 ccm

Ferner erhielt ich folgende Analysenresultate:

Erhitzungsdauer	Temperatur	Auf 1 gr CeC_2 entst Gasvol.
10 Min.	1550°	76,1 ccm
10 „	1600°	83,8 „
10 „	1650°	75,1 „
10 „	1700°	63,8 „
15 „	1550°	76,9 „
15 „	1600°	85,8 „
15 „	1650°	80,8 „
20 „	1550°	77,9 „
20 „	1600°	83,5 „
20 „	1650°	75,5 „
25 „	1600°	84,0 „
60 „	1600°	82,4 „
15 „	1800°	63,8 „

Das Carbid, welches bis zu 1800° erhitzt worden war, war zu metallglänzenden, grauen Tropfen geschmolzen. Die graue Farbe rührte von dem ausgeschiedenen Graphit her.

Eine weitere Versuchsreihe, das Cercarbid nach der Zersetzung mit Wasser noch durch eine abgemessene Menge Salzsäure, die durch ein Tropftrichter zugeführt wurde, weiter zu zersetzen, ergab, dass dadurch nicht wesentlich mehr Gas entwickelt wurde.

Gasentw. m. Wasser	73,7 ccm	77,5 ccm	84,3 ccm
Nachtr. Zusatz von HCl	73,8 ccm	78,2 ccm	84,6 ccm

Ich zersetzte auch das Carbid mit verdünnter Salzsäure anstatt mit Wasser, und erhielt wie Damiens einige Kubikzentimeter Gas mehr auf 1 gr angewandte Substanz ausgerechnet.

Auf 1 gr Subst. mit Wasser zersetzt: 84,8 ccm, 69,0 ccm
Auf 1 gr Subst. mit HCl zersetzt: 86,2 ccm, 70,5 ccm

3. Analyse des Cercarbides.

Diese Resultate können noch nicht mit denen von Damiens verglichen werden, da die dort entwickelten Gasmengen auf das Carbid bezogen sind; ich musste daher suchen, den Carbidgehalt meines Reaktionsproduktes zu bestimmen, um überhaupt später Schlüsse über die Reaktionen des Stickstoffes mit dem Cercarbid ziehen zu können. Ich wählte dazu den Weg der Verbrennung, wie ihn Damiens eingeschlagen hat.

Ein Übelstand haftete meiner Analysenmethode immer noch an; durch das Zerdrücken der mit Carbid gefüllten Glasröhrchen im Wasser erhielt ich immer Glassplitter in das Reaktionsgemisch, sodass der abgeschiedene Graphit nicht durch Abfiltrieren bestimmt werden konnte. Ich änderte den Apparat daher folgendermassen ab. Im doppeltdurchbohrten Gummistopfen, dessen eine Bohrung für das Gasentbindungsrohr bestimmt war, steckte in der andern eine Messingröhre, in der ein beweglicher Kolben durch eine Stopfbüchse luftdicht angebracht war. Das unter Alkohol gemischte Carbid wurde dann bei hochgezogenem Kolben in die mit einem Kork verschliessbare Hülse eingefüllt, die Flasche mit dem Stopfen verschlossen, das

Volumen abgelesen und durch Drücken auf den Kolben das gesamte Carbid ins Wasser gepresst. Wenn die Gasentwicklung aufhörte, hob ich den Kolben wieder und las das Gasvolumen ab.

Ich stellte wieder in der gewohnten Weise Cercarbid dar unter den als günstigst gefundenen Bedingungen und teilte es in zwei Teile. Den einen Teil füllte ich in ein tariertes Porzellanschiffchen und wog es in einem verschlossenen Reagensglas. Dieses Schiffchen brachte ich in den Verbrennungsofen und verbrannte das Carbid im Sauerstoffstrom; den Kohlenstoff fing ich als Kohlendioxyd in Kalilauge auf und das zurückbleibende Cerdioxyd wurde gewogen. Den anderen Teil brachte ich in den Gasentwicklungsapparat, bestimmte die entstandene Gasmenge, filtrierte die Kohle ab, löste das Cerhydroxyd auf und fällte es als Oxalat aus und wog es nach dem Glühen als Cerdioxyd.

Die Berechnung ergab:

Gefundene Werte.

1. Für die Verbrennung:

Aus 0,2314 gr Reaktionsprodukt blieben 0,2213 gr CeO_2 nach dem Glühen zurück; die gefundenen 0,1677 gr CO_2 entspr. 0,0457 gr C

2. Für die Gasanalyse:

Gesamtgew. des geglühten CeO_2 0,4808 gr
37,0 ccm Gas, 0,0551 gr C

Berechnete Werte.

Auf 1 gr CeC_2 würden 80,72 ccm Gas entwickelt, welche nach Damiens Zahlen einem 66,72 %igen Cercarbid entsprechen.

Die 37,0 ccm Gas erfordern	0,3058 gr CeC_2
Davon sind	0,2611 gr Ce
und	0,0447 gr C
In den gesamt gef.	0,4808 gr CeO_2 sind
	0,3914 gr Ce, davon das
als Carbid vorhand. Ce subtrahiert	0,1303 gr Ce, die als Ce_2O_3 vorhanden sein müssen.
Neben CeC_2 sind also noch vorhanden	0,1526 gr Ce_2O_3
Das Gewicht des gesamten Reaktionsproduktes war also	0,5135 gr

In Prozenten der Gesamtsubstanz (Carbid ist in Beziehung auf Ce 66,7 %ig; aber mit dem unverbundenen C zusammen natürlich weniger hochprozentig).

59,54 % CeC_2
29,72 % Ce_2O_3
10,73 % C

Von den durch Verbrennung gefundenen 0,0457 gr C sind also 0,0248 gr C abzuziehen als überschüssig angewandt und als ausgeschiedener Graphit. Es bleiben 0,0209 gr C, die im verbrannten Carbid als CeC_2 vorhanden waren; aus der Gasprobe berechnet müssten es 0,0201 gr sein.

Aus dem Gesamtgewicht der Gasprobe berechnet müssten im verbrannten Carbid 0,1177 gr Ce sein, die eine Menge von 0,0201 gr C erfordern. Der durch Verbrennung gefundenen Kohle entsprechen 0,1430 gr CeC_2.

Die von der Verbrennung bleibenden 0,2213 gr CeO_2 enthielten 0,0702 gr Ce_2O_3, die zu 0,0736 gr CeO_2 oxydiert wurden. Es waren 0,1477 gr CeO_2 in der zur Verbrennung angewandten Probe als CeC_2, welche wiederum 0,1408 gr CeC_2 entsprechen, davon müssten 0,0205 gr C sein.

4. Reaktion des Cercarbides mit Stickstoff.

Nun, da ich die Zusammensetzung meines Carbides kannte, konnte ich daran gehen, es in der Stickstoffatmosphäre zu erhitzen und die entstehenden Verbindungen zu untersuchen.

Um grössere Quantitäten des Cercarbides zu erhalten, erhitzte ich das Cerdioxyd-Kohlengemisch direkt in der Graphitröhre des Ofens, die an einem Ende verschlossen war und am andern Ende durch einen durchbohrten, eingeschraubten Graphitzapfen geöffnet werden konnte. Das auf diese Weise dargestellte Carbid wollte ich z. T. der Gesamtanalyse, z. T. der Einwirkung des Stickstoffs in der geöffneten Röhre im nämlichen Ofen unterwerfen. Es war aber unmöglich, denn schon während der äusserst kurzen Zeit des Herausnehmens einer Probe zur Analyse glühte die ganze Masse in der Röhre heftig auf, um alsbald in das bekannte bräunliche Pulver zu zerfallen.

Ich musste also darauf verzichten, einen Teil des Carbides zu analysieren. Ich verschloss daher das Graphitrohr von nun an durch einen mit eingefräster Zahnstange versehenen Specksteinzapfen (Nichtleiter), den ich nach dem Entstehen des Carbides durch ein Zahnrad, dessen Antriebstange durch den Deckel des Ofens geht, herausziehen konnte, ähnlich wie Oesterheld, Z. f. Elektrochem. 21, 54 (1915) die Elektrode für den Lichtbogen bewegte.

Nachdem ich das Reaktionsgemisch während 15 Minuten in diesem Rohr auf 1600° erhitzt hatte, liess ich den Ofen erkalten, füllte ihn mit über glühende Kupferspiralen geleiteten Stickstoff, öffnete das Rohr und erhitzte während 30 Minuten auf 1200°. Die Temperatur wurde in diesem Falle an den Wandungen des Graphitrohres abgelesen. Das nach dem Erkalten herausgenommene graue, kristallinische Produkt mischte ich unter absolutem Alkohol, um es einerseits durch Gasanalyse auf seinen Carbidgehalt zu untersuchen, und andrerseits durch Kochen mit verdünnter Natronlauge und Auffangen des entwickelten Ammoniaks in 0,1 n. Salzsäure den gebundenen Stickstoff zu bestimmen. Beim Ausleeren der Röhre in Alkohol beobachtete ich immer ein heftiges Aufglühen der Masse; mit Wasser befeuchtet trat starker Acetylen- und Ammoniakgeruch auf.

Die Berlinerblaureaktion auf Cyanion und eine Reaktion mit Silbernitratlösung auf Cyanamid, Beilstein, Handb. f. org. Chem. I (1436) blieben gänzlich aus.

Durch Gasanalyse stellte ich fest, dass in dem Produkt immer noch Carbid enthalten war; die Ammoniakbestimmung zeigte jedoch, dass nur äusserst wenig Stickstoff gebunden war.

Gasanalyse:

Gef. CeO_2	0,5797 gr
Entw. Gasmenge	19,2 ccm
Ber. auf 1 gr Subst.	33,1 ccm
In Proz. d. Menge v. Dam.	27,3 %

Stickstoffbestimmung:

Gef. CeO_2	0,9602 gr
Verbr. ccm 0,1 n. HCl	5,22 ccm
Stickstoff in gr	0,0073 gr
In Proz. d. Subst.	0,93 %.

Gleich ungünstige Resultate erhielt ich bei einer Reihe von Versuchen, wo ich die Erhitzungsdauer des Carbides im Stickstoffstrom zwischen 15 und 60 Minuten und die Temperatur zwischen 900° und 1600° variierte. Versuche, die Reaktion in einer Ammoniakatmosphäre vor sich gehen zu lassen, verliefen ebenso ergebnislos. Um eine Verbrennung des Carbides auszuschliessen, erzeugte ich im Kessel vor dem Einfüllen des Stickstoffes ein Wasserstoffvakuum, jedoch ohne jeden Erfolg.

Wenn auch verschiedene Autoren vom Cernitrid sagen, dass es an trockener Luft beliebig lang aufbewahrt werden kann, so kam ich schliesslich doch auf den Gedanken, das Nitrid könne in der kurzen Zeit, da es beim Herausnehmen aus dem Ofen mit Luft in Berührung kommt, zerstört werden. An dem auftretenden Ammoniakgeruch konnte ich das nicht genügend feststellen, da dieser stets durch starken Acetylengeruch übertönt wurde; ob das oben beschriebene Aufglühen der Masse nur vom Carbid oder auch vom Nitrid herrührte, konnte ich ebensowenig beurteilen.

Ich kehrte daher wieder zu meiner alten Methode zurück, und stellte das Carbid in dem kleinen mit durchbohrtem Deckel versehenen Graphitbüchslein im grossen Graphitrohr liegend dar. Erhitzte das Carbid 15 Minuten lang auf 1600°, nahm nach dem Erkalten das Büchslein verschlossen heraus und öffnete es erst unter absolutem Alkohol.

Die Zersetzung des Carbides führte ich mit verdünnter Salzsäure durch, analog den späteren Versuchen mit Stickstoff, um eventuell frei werdendes Ammoniak zu finden und für die Stickstoffbestimmung nicht zu verlieren. Damiens erhielt bei seinen Versuchen bei der Zersetzung des Carbides mit verdünnter Salzsäure 124,5 ccm, also eine kleine Vermehrung des entwickelten Gases.

Die Analysen von zwei Versuchen ergaben:

1. Entw. Gasmenge	23,5 ccm	2. 8,7 ccm
Gef. CeO_2	0,1888 gr	0,0699 gr
Entspr. CeC_2 in gr	0,1800 gr	0,0666 gr
Entw. Gasvol p. gr CeC_2	130,6 ccm	130,6 ccm

Es war mir also gelungen, durch absoluten Luftausschluss ein Cercarbid zu analysieren, das mindestens ebenso gehaltreich war, wie das von Damiens gefundene.

In demselben Graphitbüchslein führte ich nun die Reaktion mit Stickstoff durch. Nachdem das Cercarbid bei 1600° dargestellt war,

füllte ich den Kessel des Ofens, ohne ihn zu öffnen, mit sauerstofffreiem Stickstoff, erhitzte während 45 Minuten auf 1250° und liess erkalten. Der Druck hatte um ca. 4 mm Quecksilberhöhe zugenommen.

Wiederum brachte ich das verschlossene Büchslein unter Alkohol und analysierte das Produkt auf folgende Weise. Im bekannten Gasentwicklungskölbchen zersetzte ich das Cercarbid mit verdünnter Salzsäure und bestimmte die entwickelte Gasmenge. In der aus dem Kölbchen herausgespülten Lösung bestimmte ich das durch Natronlauge frei gewordene Ammoniak, säuerte an, filtrierte von Kohle ab und fällte im Filtrat das Cer als Oxalat.

1.	a) Entw. Gasmenge	3,5 ccm
	Entspr. CeC_2	0,0281 gr
	Entspr. Ce	0,0240 gr
	b) Gef. CeO_2	0,1064 gr
	Entspr. Ce	0,0866 gr
	An N gebundenes Ce	0,0626 gr
	Verbr. 0,1 n. HCl	4,31 ccm
	Entspr. N in gr	0,00604 gr
	In Proz. des Nitrides	8,79 %
2.	a) Entw. Gasmenge	4,7 ccm
	Entspr. CeC_2	0,0377 gr
	Entspr. Ce	0,0325 gr
	b) Gef. CeO_2	0,2513 gr
	Entspr. Ce	0,2046 gr
	An N gebundes Ce	0,1721 gr
	Verbr. 0,1 n. HCl	7,93 ccm
	Entspr. N in gr	0,0111 gr
	In Proz. d. Nitrides	6,06 %
3.	In Proz. d. Nitrides	6,77 %
4.	In Proz. d. Nitrides	5,61 %

Muthmann und Kraft, Ann. 325, 261 (1903) geben dem Cernitrid die Formel CeN. In diesem Falle wäre der Stickstoff 9,08% der Substanz. Von vier Versuchen kam ich einmal dieser Zahl sehr nahe mit 8,79%; in den übrigen war ich der Formel Ce_3N_2, wo der Stickstoff 6,24% der Substanz ist, bedeutend näher.

Bei der Beurteilung dieser Analyse ist zu berücksichtigen, dass ein eventueller Cersesquisoxydgehalt des Carbids unbestimmbar bleibt, und dass das Missverhältnis Ce : N selbstverständlich durch einen solchen verschärft würde.

Reaktionen auf Cyanion und Cyanamid traten nie ein; es stimmt dies auch mit den Angaben von Dafert und Miklauz, Monatshefte f. Ch. 33 (1911); C. 1912, II. (2031) überein, welche von Cer sagen, dass es weder ein Imid noch irgend eine andere Stickstoffwasserstoffverbindung eingeht.

5. Reaktion des Cercarbides mit Ammoniak.

Ähnlich verliefen die Versuche, das Cercarbid in einer Ammoniakatmosphäre zu erhitzen. Ich führte sie unter den gleichen Bedingungen aus, beobachtete aber während des Erhitzens eine starke Drucksteigerung bis zu ca. zwei Atmosphären, die auch beim Abkühlen nicht wesentlich abnahm. Ferner machte sich beim Öffnen des Kessels ein starker Blausäuregeruch geltend.

Die Analyse ergab:

a)	Entw. Gasmenge	26,9 ccm
	Entspr. CeC_2	0,2160 gr
	Entspr. Ce	0,1845 gr
b)	Gef. CeO_2	0,4045 gr
	Entspr. Ce	0,3293 gr
	An N gebundenes Ce	0,1448 gr
	Verbr. 0,1 n. HCl	6,97 ccm
	Entspr. N in gr	0,0097 gr
	In Proz. des Nitrides	6,32 %

Diese Zahlen zeigen, dass die Stickstoffbindung im gleichen Verhältnis stattgefunden hat, wie bei den vorherigen Versuchen; nur ist die Ausbeute an Cernitrid eine viel geringere. Es wurde eine mehr als doppelt so grosse Menge Gas entwickelt, was darauf schliessen lässt, dass sich noch eine grosse Menge unangegriffenen Carbides in dem Reaktionsprodukt befindet. Es lassen sich für diese Erscheinung zweierlei Erklärungen geben.

I. Bei der hohen Temperatur des Ofens dissoziiert das Ammoniak im Sinne

$$NH_3 \rightleftarrows N + 3\,H$$

was den hohen, im Kessel entstandenen Druck bedingt; zum andern reagiert ein Teil des Ammoniaks mit glühender Kohle nach Abegg, Handb. d. anorg. Chem. III, 2, 228/229

$$C + NH_3 = HCN + H_2$$

woraus sich der Geruch nach Blausäure beim Öffnen des Ofens erklären lässt. Das in zwei Kohlenröhren eingebettete Cercarbid entzieht nun seiner Umgebung den Stickstoff, diese wird dadurch reicher an Wasserstoff, bis gar kein Stickstoff mehr zugegen ist; denn eine gute fortlaufende Durchmischung der Gase ist unter diesen Umständen ausgeschlossen. Dadurch bekommt das Cercarbid nicht die genügende Menge Stickstoff zur Reaktion.

II. Das Cercarbid reagiert nur z. T. mit dem Stickstoff des Ammoniaks, zum andern Teil mit dem durch die Dissoziation frei gewordenen Wasserstoffes unter Bildung des von Winkler, Ber. 24, 880 (1891) beschriebenen Cerwasserstoffes. Dann wäre die starke Gasentwicklung bei der Zersetzung mit Säure der Zersetzung des Cerhydrides mit Säure zuzuschreiben.

Um zu entscheiden, ob das Cercarbid mit Wasserstoff reagiert, erhitzte ich es bei 1250° in einer Wasserstoffatmosphäre, und stellte durch die Kohlenabscheidung fest, ob eine Reaktion stattgefunden hat.

Würde Cerhydrid gebildet werden, so würde alle ursprünglich dem Cerdioxyd beigemengte Kohle (auf 1 gr Cer 0,51 gr Kohle) abgeschieden werden, also ungefähr zweieinhalb mal so viel, als es beim Carbid der Fall ist, da dieses einen Teil der Kohle gebunden enthält. Aus mehreren Versuchen geht nämlich hervor, dass mein Carbid bei der Zersetzung auf 1 gr Cer berechnet 0,1953 gr Kohle abscheidet.

Ich bekam von dem im Wasserstoff erhitzten Produkt

1. Gef. CeO_2	0,2790 gr	2. 0,3265 gr
Entspr. CeC_2	0,2271 gr	0,2658 gr
Gef. Kohle	0,0373 gr	0,0475 gr
Auf 1 gr CeC_2	0,1641 gr	0,1781 gr

Ich erhielt also eine annähernd gleiche, jedenfalls nicht grössere Kohlenabscheidung, sodass mit Sicherheit angenommen werden darf, dass das Carbid mit dem Wasserstoff nicht reagiert hat. Auch Dafert und Miklauz haben gefunden, dass Cernitrid beständiger ist als Cerhydrid und dass es bei höheren Temperaturen stets allein entsteht.

Es ist also damit bewiesen, dass das Cercarbid mit dem Ammoniak nur teilweise reagiert hat, weil es sich in einer stickstoffarmen Atmosphäre befunden hat.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Herstellung des Cercarbides aus Cerdioxyd und Kohle im elektrischen Vakuumofen und seine Analyse wird beschrieben.

2. Als beste Reaktionstemperatur für die Bildung von Cercarbid aus Cerdioxyd und Kohle wird 1600° gefunden.

3. Das Cercarbid reagiert bei 1250° mit Stickstoff unter Bildung einer Verbindung, der die Formel CeN oder Ce_3N_2 zukommt.

4. Das Cercarbid reagiert mit Ammoniak bei 1250° gleich wie mit Stickstoff.

5. Die Angabe von Dafert und Miklauz wird bestätigt. dass Cer kein Imid oder eine andere Stickstoffwasserstoffverbindung bildet.

6. Das Cercarbid reagiert bei 1250° nicht mit Wasserstoff.

Vita.

Ich, Christoph Peter Schölly von Basel, wurde am 25. März 1893 in Basel als Sohn von Traugott Schölly, Pfarrer in Bubendorf und dessen Gattin Clara Werdenberg geboren.

Ich besuchte fünf Jahre die Volksschule in Bubendorf, dann das untere Gymnasium und die obere Realschule in Basel, wo ich am 1. Oktober 1912 die Maturitätsprüfung bestand.

Seither widmete ich mich dem Studium der Chemie. Das Wintersemester 1912/13 absolvierte ich an der Universität Lausanne. Im Sommer 1913 wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert, und bestand dort im Frühjahr 1916 und im Sommer 1917 die beiden Vorexamen. Im September 1917 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter die Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, die ich im Sommer 1919 abschloss.

Mein Studium war ein ausserordentlich unzusammenhängendes, da es durch ungemein häufigen Aktivdienst unterbrochen wurde.

Ich besuchte während meiner Studienzeit die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Fichter, Rupe, Hagenbach, Schmidt, Kreis, Veillon, Zickendraht, Preiswerk, A. Bernoulli und E. Bernoulli.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus, insbesondere meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. Fr. Fichter für seine mannigfachen Belehrungen und sein Wohlwollen.